

für den Luftsauerstoff ein Wert von 0.3% ergab. Daß der theoretische Wert von 3.87% nicht erreicht wurde, dürfte auf die im Spektrometer mitgemessene Umgebungsluft zurückzuführen sein.

Tabelle 1. O₂-Bildung mit Hilfe zweikerniger Mangankomplexe in Argon-Atmosphäre bei 20°C. Die Ausbeuten wurden jeweils nach 4 h bestimmt [a].

Komplex	Lösungsmittel	Ausbeute an O ₂ [µL]	
		ohne Rühren	mit Rühren
1 · (ClO₄)₃	Wasser	94	148
	0.1 N HNO ₃	101	171
	0.1 N NaOH	113	144
2 · (ClO₄)₃	Wasser	26	32
	0.1 N HNO ₃	29	39
	0.1 N NaOH	14	32

[a] $1.81 \cdot 10^{-4}$ mol **1** · (ClO₄)₃ bzw. **2** · (ClO₄)₃, $3.6 \cdot 10^{-3}$ mol **3**, Volumen der Lösung 10 mL.

Tabelle 1 gibt die Menge an O₂ an, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen jeweils in 4 h freigesetzt wurden. Die mit einer Warburg-Apparatur gemessene Zeitabhängigkeit der O₂-Entwicklung ist in Abbildung 1 dargestellt. Wiederholte Messungen ergaben, daß die Ergebnisse reproduzierbar sind. Es zeigte sich, daß in einer gerührten Reaktionsmischung mehr O₂ gebildet wird und daß der pH-Wert der Lösung praktisch keinen Einfluß auf die Bildung von O₂ hat. Daraus läßt sich folgern, daß nicht OH⁻-Ionen, sondern H₂O-Moleküle oxidiert werden. Ce^{IV} wird während der Oxidation verbraucht, so daß die Geschwindigkeit der O₂-Bildung mit der Zeit abnimmt (Abb. 1). Der Befund, daß 1 ein wirksamerer Katalysator ist als 2 (Tabelle 1), ist in Einklang mit der leichteren Oxidierbarkeit von 1. Da das Standardpotential von Ce^{III}/Ce^{IV} nicht deutlich positiver ist als das des Paares Mn^{III}Mn^{IV}/Mn^{IV}Mn^{IV}, ist für die Oxidation von 1 und 2 ein großer Überschuß an 3 notwendig.

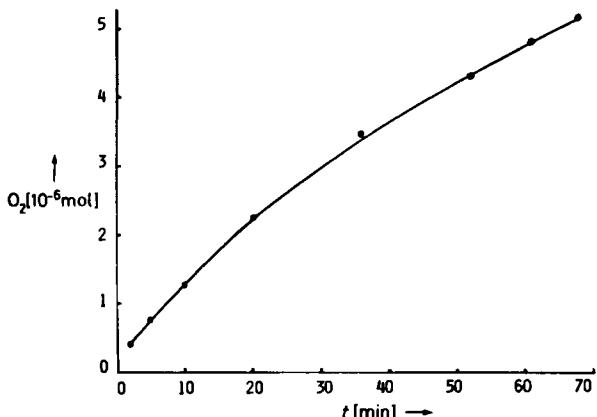


Abb. 1. Zeitabhängigkeit der O₂-Entwicklung bei 25°C unter Röhren.
 4.5 · 10⁻⁶ mol 1 · (ClO₄)₃, 1.82 · 10⁻⁴ mol 3, 0.1 N HNO₃, Volumen der Lösung
 1 mL.

Aus den Redoxpotentialen der Komplexe 1 und 2 folgt, daß sie bei der Oxidation von Wasser nur als 1e-Überträger wirken können. Da für die Bildung eines O₂-Moleküls vier Elektronen benötigt werden, ist eine erfolgreiche Wasseroxidation nur möglich, wenn die 1e-Prozesse effizient gekoppelt werden können. Dies ist offensichtlich nicht in homogener, wohl aber in heterogener Phase der Fall.

Das hier beschriebene heterogene System zur Wasser-oxidation interessiert im Zusammenhang mit der O₂-Darstellung bei der Photosynthese, für die bereits vorgeschla-

gen wurde^{11,6-8]}, daß die mikroheterogene Umgebung der Manganzentren und deren große räumliche Nähe für die Wasserspaltung essentiell sind. Es ist vorstellbar, daß durch die Oxidation von vier benachbarten Ionen 1 oder 2 auf der Oberfläche ein Zentrum mit 4e-Mangel gebildet wird, das zur Oxidation zweier schwach gebundener Wasserstoffmoleküle führt.

Eingegangen am 12. Mai,
ergänzte Fassung am 16. Juni 1986 [Z 1767]

- [1] M. Kaneko, A. Yamada, *Adv. Polym. Sci.* 55 (1984) 1.
 - [2] J. Kiwi, M. Grätzel, *Angew. Chem.* 90 (1978) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 860; *ibid.* 91 (1979) 659 bzw. 18 (1979) 624.
 - [3] J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3855.
 - [4] M. Kaneko, N. Takabayashi, A. Yamada, *Chem. Lett.* 1982, 1647.
 - [5] R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1986, im Druck.
 - [6] L. G. Lawrence, D. T. Sawyer, *Coord. Chem. Rev.* 27 (1978) 173.
 - [7] K. Sauer, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 249.
 - [8] Govindjee, T. Kambara, W. Coleman, *Photochem. Photobiol.* 42 (1985) 187.
 - [9] M. Calvin, *Science* 184 (1974) 375.
 - [10] D. T. Sawyer, M. E. Bodini, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6588.
 - [11] G. Porter, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 362 (1978) 281.
 - [12] A. Harriman, *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 147.
 - [13] S. R. Cooper, M. Calvin, *Science* 185 (1974) 376.
 - [14] G. Renger (Hrsg.): *Photosynthetic Water Oxidation*. Academic Press, London 1978, S. 229.
 - [15] S. R. Cooper, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6623.
 - [16] M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 257.

Stabilisierung von Carbenium-Ionen in Flüssigkristallen**

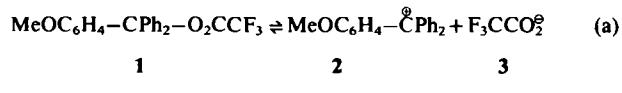
Von *Gerhard R. Bauer, Franz Dickert** und
Albert Hammerschmidt

Professor Walther Jaenicke zum 65. Geburtstag gewidmet

Üblicherweise werden Carbenium-Ionen in nicht-p

Gelehrte werden Carbenium-Ionen in nicht nucleophilen Lösungsmitteln hergestellt^[1-3]. Ob auch gerichtete Phasen stabilisierend wirken können, sollte sich besonders vorteilhaft an der Bildung des nahezu planaren Trityl-Ions Ph_3C^+ aus dem tetraedrischen Ph_3CX in nematischen Flüssigkristallen untersuchen lassen. Der Einfluß gerichteter Phasen als Lösungsmittel auf chemische Reaktionen beschränkt sich meist auf Viskositätseffekte^[4, 5]. Andere Phänomene werden nur selten beobachtet^[6, 7].

Es wurde das Dissoziationsgleichgewicht (a) von 4-Methoxytriphenylmethyltrifluoracetat **1** in einer nematischen Phase (Licristal 1052 Merck = eutektisches Gemisch von **4** und **5**) untersucht.



Das Gleichgewicht (a) lässt sich über die charakteristische Absorption des Carbenium-Ions **2** bei 481 nm verfol-

[*] Prof. Dr. F. Dickert, Dipl.-Chem. G. R. Bauer, Dr. A. Hammerschmidt
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die Ermöglichung der polarisationsmikroskopischen Untersuchungen danken wir Prof. Dr. H. Hoffmann, Institut für Physikalische Chemie der Universität Bayreuth.

gen^[8]. Die Messungen wurden in Küvetten mit einer Schichtdicke von 10^{-3} cm durchgeführt. Um Lichtstreuung zu vermeiden, müssen die Flüssigkristalle eindeutig orientiert sein. Dazu wurden die Glasoberflächen mit Me_2SiCl_2 behandelt. Der Flüssigkristall ist dann homotrop orientiert, d. h. die Längsachsen der Moleküle der Mesophase sind senkrecht zur Glasoberfläche angeordnet^[9-13]. Dies kann aus polarisationsmikroskopischen Untersuchungen geschlossen werden. Bei der Beobachtung von Texturen werden Schlieren der Stärke $s = \pm 1$, nicht aber $s = \pm 1/2$ gefunden^[14, 15]. Ferner tritt mit diesen Glasplatten im Gegensatz zu mit Diamantpaste behandelten (Orientierung des Flüssigkristalls parallel zur Glasoberfläche^[10]) beim Drehen der gekreuzten Nicolschen Prismen kein Hell-Dunkel-Effekt auf.

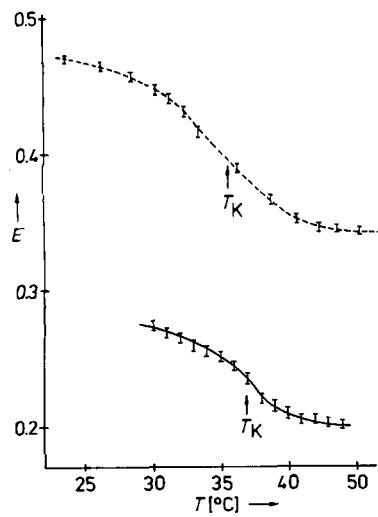


Abb. 1. Extinktion des Carbenium-Ions **2** (0.1 mol L^{-1}) in nematischer Phase ohne (—) und mit $10 \text{ mol-}\% \text{ F}_3\text{CCO}_2\text{H}$ (---) als Funktion der Temperatur; korrigiert um die Reststreuung der reinen Mesophase; T_K = Temperatur des Klarpunkts beim Übergang von der nematischen zur isotropen Phase.

Die Extinktion der untersuchten Lösungen ist in Abbildung 1 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die sprunghafte Zunahme der Extinktion beim Phasenübergang isotrop → nematisch deutet auf eine Erhöhung der Konzentration an Carbenium-Ion **2** hin. Somit kann gefolgt werden, daß – verglichen mit der isotropen Lösung – die gerichtete Phase Carbenium-Ionen stabilisiert. Der gleiche Effekt ist auch in Gegenwart von Trifluoressigsäure zu beobachten, nur daß die Extinktion insgesamt größer ist^[3]. Offenbar wird, wie in Abbildung 2 schematisch dargestellt, das nahezu planare Carbenium-Ion in die stäbchenförmige Flüssigkristallstruktur bevorzugt eingebaut. Durch den Phasenübergang isotrop → nematisch wird die Konzentration an Carbenium-Ionen um ca. 10% erhöht.

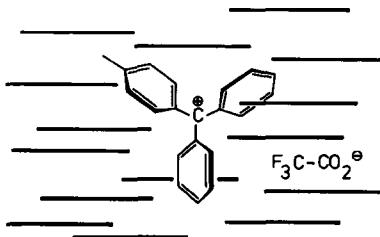


Abb. 2. Einbau des nahezu planaren Carbenium-Ions **2** in den nematischen Flüssigkristall (schematisch).

Die Lage des Absorptionsmaximums des Carbenium-Ions **2** ist in isotroper und anisotroper Phase identisch, woraus gefolgt werden kann, daß das Ion in beiden Phasen die gleiche Elektronenstruktur und insbesondere die gleiche Verdrillung der Phenylringe aufweist^[8]. Das freie Trifluoracetat-Ion **3** zeigt in den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren wegen dipolarer Kopplungen in der nematischen Phase eine typische, triplattartige Struktur.

Die Untersuchungen ergaben, daß Orientierungsphänomene die Ionenbildung selbst in hydrophoben Medien begünstigen. Derartige Effekte dürften auch für andere gerichtete Phasen wie Micellen und Membranen von Interesse sein.

Eingegangen am 30. April.
veränderte Fassung am 16. Juni 1986 [Z 1754]

CAS-Registry-Nummern:
 $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CPh}_2\text{O}_2\text{CCF}_3$, 1: 90173-59-4.

- [1] G. A. Olah, J. A. Olah in G. A. Olah, P. von R. Schleyer (Hrsg.): *Carbenium Ions, Vol. II*, Wiley, New York 1970.
- [2] H. Kessler, M. Feigel, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 2.
- [3] F. L. Dickert, H. Fackler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 295.
- [4] S. I. Torgova, E. I. Kovshev, V. V. Titov, *Zh. Org. Khim.* 12 (1976) 1593.
- [5] W. E. Bacon, G. H. Brown, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 12 (1971) 229.
- [6] J. P. Otruba III, R. G. Weiss, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3448.
- [7] J. P. Otruba III, R. G. Weiss, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 80 (1982) 165.
- [8] G. R. Bauer, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg 1986.
- [9] H. Kelker, R. Hatz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [10] G. Meier, E. Sackmann, J. G. Grabmeier: *Applications of Liquid Crystals*, Springer, Berlin 1975.
- [11] W. Greubel, H. Krüger, U. Wolff, DOS 2163 606.
- [12] F. J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* 22 (1973) 386.
- [13] E. Ruiz-Hitzky, J. M. Rojo, G. Lagaly, *Colloid Polym. Sci.* 263 (1985) 1025.
- [14] D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [15] J. Nehring, A. Saupe, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 2, 68 (1972) 1.

Diels-Alder-Reaktionen an Carbenliganden: Ein Weg zu Olefin-Carben-Komplexen**

Von Karl Heinz Dötz*, Werner Kuhn, Gerhard Müller,
Brigitte Huber und Helmut G. Alt

Carbenkomplexe mit ungesättigten Carbenliganden haben sich als vielseitige Synthesebausteine erwiesen^[1]. Nach der Isolobal-Beziehung^[3] zwischen einem Pentacarbonylmetall-Fragment ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und einem Sauerstoffatom sind Alkenyl(alkoxy)carben-Komplexe als Acrylester-Analoga und somit als potentielle Dienophile bei der [4+2]Cycloaddition anzusehen^[1, 4].

Bei Raumtemperatur reagiert Pentacarbonyl[(isopropenylmethoxy)carben]chrom **1** mit Cyclopentadien zum *endo/exo*-Cycloaddukt **2a, b**. Dabei wird die *endo*-Verbindung **2b** bereits teilweise zum Olefin-Carben-Komplex **3** decarbonyliert.

Die durch das $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gerüst ausgeübte Stereokontrolle zeigt sich in einem *endo/exo*-Verhältnis von $(\mathbf{2b} + \mathbf{3})/\mathbf{2a} = 60/40$. Ein ähnliches Verhältnis ergibt der

[*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, Dr. W. Kuhn, Dr. G. Müller, B. Huber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Priv.-Doz. Dr. H. G. Alt
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 25. Mitteilung: [1].